

D 3

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82810134.5

51 Int. Cl.³: **C 07 C 121/70**
C 07 C 120/00, C 07 C 15/52
C 07 C 15/46

22 Anmeldetag: 25.03.82

30 Priorität: 31.03.81 CH 2179/81

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 06.10.82 Patentblatt 82/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentabteilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)

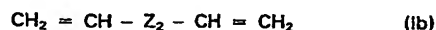
72 Erfinder: Spencer, Alwyn, Dr.
 Schützengraben 15
 CH-4051 Basel(CH)

54 Verfahren zur Herstellung von Styrol- und/oder Stilbenderivaten.

57 Verbindungen der Formeln



oder



EP 0 062 005 A1

worin Z unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellt, Z₁ Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie Z hat und Z₂ unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder p-Biphenyl oder einen unsubstituierten oder substituierten Stilbenrest bedeutet, können nach einem neuen Verfahren auf einfache und wirtschaftliche Weise dadurch erhalten werden, dass man bei einem Druck von 0,1 bis 20 bar Äthylen in Gegenwart einer Base und unter Zusatz bestimmter Palladiumkatalysatoren, wie Palladiumacetat, mit entsprechenden Säurehalogeniden umsetzt. Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib sind wertvolle Zwischenprodukte, vor allem zur Herstellung von optischen Aufhellern oder Scintillatoren.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-13357/ZFO/=

Verfahren zur Herstellung von Styrol- und/oder Stilbenderivaten

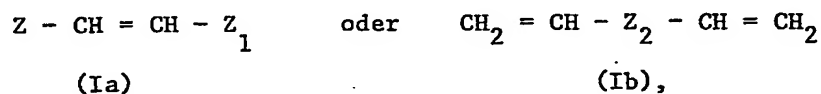
Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Styrol- und/oder Stilbenderivaten.

Es ist bekannt, dass man vinylisch oder allylisch substituierte organische Verbindungen, u.a. auch Styrole und/oder Stilbene, durch katalytische Umsetzung von entsprechenden Halogeniden mit Olefinen, z.B. Acrylsäuremethylester oder Aethylen, in Gegenwart von tertiären Aminen herstellen kann. Als Katalysatoren werden bevorzugt Gemische von Palladiumacetat und Triphenylphosphin oder Tri-o-tolylphosphin verwendet. Die Umsetzung kann auch so vorgenommen werden, dass man zuerst aus dem Halogenid und dem Katalysatorsystem einen Komplex bildet und diesen anschliessend in Gegenwart eines tertiären Amins mit dem Olefin reagieren lässt. Die Umsetzung von Halogenbenzolen mit Aethylen wird unter Druck, bevorzugt einem Aethyldruck von etwa 1,4 bis 14 bar, durchgeführt, wobei je nach Reaktionsbedingungen und/oder Ausgangs-Halogenbenzol Styrole und/oder Stilbene entstehen [vgl. z.B. U.S. Patentschrift 3.922.299 und J. Org. Chem., 43, 2454 und 43, 2941 (1978)].

Gemäss Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1505 (1973) lassen sich verschiedene Olefine, u.a. Aethylen oder Propylen, in Gegenwart von Palladiumschwarz oder PdCl_2 und eines Ueberschusses an Kaliumacetat als Säureakzeptor mit Halogenbenzolen, besonders Jodbenzolen, arylieren. Bei der Umsetzung von Jodbenzol mit Aethylen unter Druck wird dabei mit einer Selektivität von 60-90% Styrol gebildet.

Andererseits ist bekannt, dass die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Acrylsäuremethylester in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Nickel(0)-Katalysators bei Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Jod in Methanol zur Bildung von trans-3-Benzoylacrylsäuremethylester führt. Als Nebenprodukt fällt dabei Zimtsäuremethylester an. Durch Umsetzung eines Komplexes aus Benzoylpalladiumchlorid und Triphenylphosphin mit Acrylsäuremethylester bei 70 bis 85°C in Gegenwart von Triäthylamin erhält man Zimtsäuremethylester als Hauptprodukt und Benzoylacrylsäuremethylester als Nebenprodukt. Werden das Palladium und das Triphenylphosphin nur in katalytischen Mengen eingesetzt, so verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Bildung des Benzoylacrylsäuremethylesters (Gewichtsverhältnis von Benzoylacrylsäuremethylester: Zimtsäuremethylester = ca. 8,3 : 1) [vgl. Transition Met. Chem. 2, 270 (1977) und 4, 298 (1979)]. Schliesslich ist aus Synthesis, 777 (1977) bekannt, dass die Umsetzung von aromatischen Säurehalogeniden mit 1-Alkinen unter Pd-Katalyse ohne Decarbonylierung zu Alkinylketonen führt.

Es wurde gefunden, dass man Verbindungen der Formel Ia oder Ib



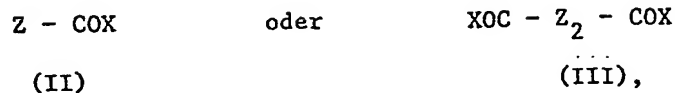
worin Z unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellt,

Z_1 Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie Z hat und

Z_2 unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder p-Biphenyl oder einen unsubstituierten oder substituierten Stilbenrest bedeutet,

dadurch herstellen kann, dass man bei einem Druck von 0,1 bis 20 bar Äthylen in Gegenwart einer Base und unter Zusatz von Palladium-Metall oder von Palladiumverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen phosphorfreie labile Palladium(0)Verbindungen bilden,

als Katalysator, mit einer Verbindung der Formel II oder III

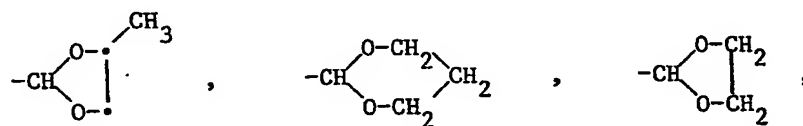


umsetzt, wobei Z und Z₂ die unter Formel Ia bzw. Ib angegebenen Bedeutungen haben und X Chlor, Brom oder Jod darstellt.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich die Verbindungen der Formel I auf einfache, wirtschaftliche Weise unter milden Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von leicht zugänglichen Ausgangsprodukten herstellen. Dabei verläuft die Reaktion überraschenderweise selektiv unter Decarbonylierung der Säurehalogenide der Formel II oder III.

Die in Gruppen Z, Z₁ oder Z₂ vorkommenden Substituenten sind solche, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Die genannten Gruppen Z, Z₁ oder Z₂ können ein- oder mehrfach substituiert sein.

Als Substituenten an Gruppen Z, Z₁ und Z₂ kommen z.B. in Betracht: Halogenatome, Formyl, -CH(OCH₃)₂, -CH(OC₂H₅)₂,



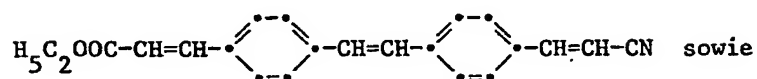
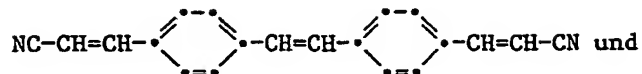
-C(X₁)=C(X₂)(X₃), worin X₁ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -CN oder -COOR, X₂ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, -(CH₂)_m-COOR oder -(CH₂)_m-CN mit m = 1 bis 4, X₃ Phenyl, -CN, -COOR oder -CON(R)₂ und die R unabhängig voneinander C₁₋₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, wobei mindestens eines von X₁ und X₂ Wasserstoff sein muss;

C₁₋₁₀-Alkyl-, C₁₋₁₆-Alkoxy-, Phenoxy-, Di(C₁₋₁₀-alkyl)amino-, Nitro-, Cyano-, -CH₂Cl-, Trifluormethyl-, Benzyl-, C₁₋₄-Alkyl-

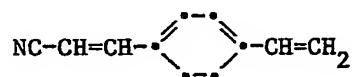
sulfonyl-, $-\text{CO}-\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$, $-\text{CO-Phenyl-}$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$,
 $-\text{COO}-\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$, $-\text{COO-Phenyl-}$, Phenyl- oder Naphthylgruppen, die
 ihrerseits durch Halogenatome, $\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$, $\text{C}_{1-10}\text{-Alkoxy-}$,
 Di- $(\text{C}_{1-10}\text{-alkyl})\text{amino-}$, Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl-,
 $-\text{CO}-\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$, $-\text{CO-Phenyl-}$, $-\text{COO}-\text{C}_{1-10}\text{-Alkyl-}$ oder $-\text{COO-Phenyl-}$ grup-
 pen substituiert sein können. Phenyl- und Naphthylsubstituenten an
 Gruppen Z , Z_1 oder Z_2 sind bevorzugt monosubstituiert oder unsubsti-
 tuiert. Alkyl- und Alkoxygruppen in den oben erwähnten Substituenten
 können geradkettig oder verzweigt sein, wobei Alkyl- und Alkoxysubsti-
 tuenten an Gruppen Z , Z_1 oder Z_2 bevorzugt 1 bis 8 und insbesondere
 1 bis 4 C-Atome aufweisen. Halogensubstituenten sind z.B. Fluor,
 Chlor oder Brom. Als Beispiele definitionsgemässer Substituenten an
 Gruppen Z , Z_1 oder Z_2 seien erwähnt: die Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-,
 Isopropyl-, n-, sek.- und tert.-Butyl-, n-Pentyl-, 2-Pentyl-,
 n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl- und n-Decylgruppe; die Methoxy-,
 Aethoxy-, n-Propoxy-, n-Butoxy-, n-Hexyloxy- und n-Decyloxygruppe;
 die N,N-Dimethylamino-, N,N-Diäthylamino-, N,N-Di-n-propylamino-,
 N,N-Di-n-butylamino-, N,N-Di-n-hexylamino-, N,N-Di-n-octylamino-,
 N-Methyl-N-äthylamino-, N-Methyl-N-n-propylamino-, N-Aethyl-N-
 n-hexylamino- und N-Aethyl-N-n-butylaminogruppe; die Methyl- und
 Aethylsulfonylgruppe; die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Valeroyl-
 und Octanoylgruppe; die Carbonsäuremethyl-, -äthyl-, -n-propyl-,
 -isopropyl-, -n-butyl-, -n-pentyl-, -n-hexyl-, -n-heptyl- und
 -n-decylestergruppe; die Gruppen $-\text{CH}=\text{CH-Phenyl}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$,
 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CHCOOCH}_3$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,
 $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ und $-\text{CH}=\text{CHCN}$, wobei R die oben angegebene Bedeutung hat.

X in den Formeln II und III stellt vorzugsweise Brom und insbeson-
 dere Chlor dar. Alkylgruppen R können geradkettig oder verzweigt
 sein. Bevorzugt sind geradkettige Alkylgruppen R mit 1 - 4 und vor
 allem 1 oder 2 C-Atomen.

Bevorzugt herstellbare Verbindungen der Formel Ia sind die Verbindungen der Formeln

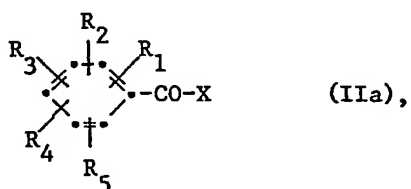


die neue Verbindung der Formel

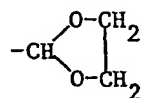


Als Verbindungen der Formeln II und III kommen insbesondere in Betracht:

1. Verbindungen der Formel IIa



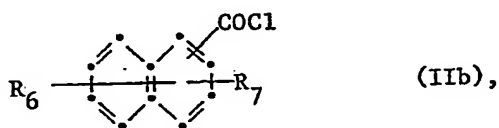
worin X Chlor oder Brom, R_1 Wasserstoff, Cl, Br, F, J, Formyl, $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,



-CH=CHCN, -CH=CH-COO-C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Phenoxy, Di(C₁₋₂-alkyl)amino, -NO₂, -CN, -CF₃, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, Benzyl, -CO-C₁₋₄-Alkyl, -CO-Phenyl, -OCO-C₁₋₄-Alkyl, -COO-C₁₋₄-Alkyl, -COO-Phenyl, Phenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br, F, -NO₂, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy, besonders Methyl oder Methoxy, R₄ und R₅ Wasserstoff oder, wenn R₁, R₂ und R₃ je Chlor, Brom, Fluor oder Methyl sind, ebenfalls je Chlor, Brom, Fluor oder Methyl bedeuten.

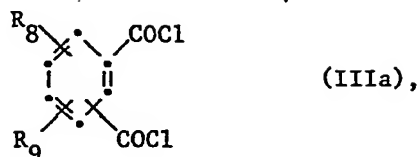
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, worin X Chlor, R₁ Wasserstoff, Cl, Br, F, J, -CH=CHCN, -CH=CHCOOCH₃, -CH=CHCOOC₂H₅, C₁₋₄-Alkyl, besonders Methyl oder Aethyl, Methoxy, N,N-Dimethylamino, -NO₂, -CN, Formyl, Methylsulfonyl oder Phenyl, R₂ Wasserstoff, Cl, Br, Methyl, Aethyl, Methoxy oder Nitro, R₃ Wasserstoff, Cl, Br, Methyl, Aethyl oder Methoxy und R₄ und R₅ je Wasserstoff bedeuten und besonders solche worin X Chlor, R₁ -CH=CHCN oder -CH=CH-COOC₂H₅ und R₂ bis R₅ je Wasserstoff bedeuten.

2. Verbindungen der Formel IIb



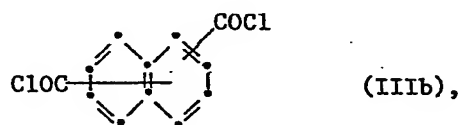
worin die Gruppe -COCl in 1- oder 2-Stellung ist, R₆ und R₇ an denselben Ring oder an verschiedene Ringe gebunden sein können, R₆ Wasserstoff, Cl, Br, F, Methyl, Aethyl, Methoxy, Aethoxy, -CHO, -COCH₃, -SO₂CH₃, -CN, -NO₂ oder -CH(OCH₃)₂ und R₇ Wasserstoff, Cl, Br, F, Methyl, Methoxy oder -NO₂ bedeuten. Als Verbindungen der Formel IIb werden solche bevorzugt, worin R₆ Methyl und insbesondere Wasserstoff und R₇ Wasserstoff darstellen.

3. Verbindungen der Formel IIIa



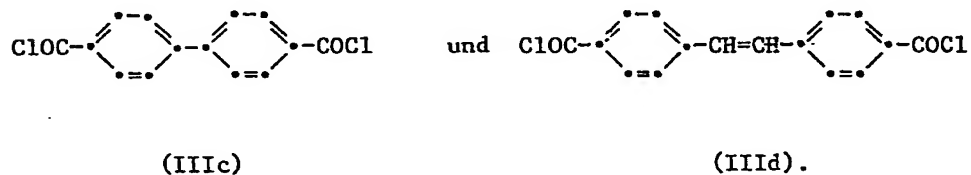
worin R_8 Wasserstoff, $-\text{CO-Phenyl}$, Cl , Br , F , $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$ oder Methyl und R_9 Wasserstoff, Cl , Br , F oder Methyl bedeuten. Als Verbindungen der Formel IIIa werden Iso- und Terephthalsäuredichlorid, die gegebenenfalls durch eine Methyl- oder NO_2 -Gruppe substituiert sind und vor allem das unsubstituierte Iso- oder Terephthalsäuredichlorid, bevorzugt.

4. Verbindungen der Formel IIIb



wobei die $-\text{COCl}$ -Gruppen an denselben Ring oder an verschiedene Ringe gebunden sein können. Als Verbindungen der Formel IIIb werden 1,4- und 2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid bevorzugt.

5. Die Verbindungen der Formeln IIIc und IIId



Besonders bevorzugt als Säurehalogenide sind die Verbindungen der Formeln IIIc und IIId sowie Verbindungen der Formel IIa, worin X Chlor, R_1 Wasserstoff, Formyl, Methyl, Methoxy, Cl, Br oder Nitro, R_2 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Cl oder Br, R_3 Wasserstoff oder Methoxy und R_4 und R_5 Wasserstoff bedeuten oder worin X Chlor darstellt, R_1 $-\text{CH}=\text{CHCN}$, $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ oder $-\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ ist und R_2 bis R_5 Wasserstoff bedeuten.

Beim erfindungsgemässen Verfahren können bei der Umsetzung mit Säurehalogeniden der Formel II je nach Reaktionsbedingungen Gemische von Styrolderivaten ($Z_1 = \text{H}$) und Stilbenen entstehen. Die Reaktion lässt sich hauptsächlich durch Variation des angewendeten Druckes steuern. Stilbene werden vornehmlich bei einem Druck zwischen 0,1 und 1 bar vorzugsweise bei 1 bar (Normaldruck) gebildet, während bei höherem Druck zweckmässig einem Druck zwischen 5 und 15 bar vorzugsweise bei 10 bar, zur Hauptsache Styrolderivate entstehen. Die Umsetzung mit den Säurehalogeniden der Formel III zu Verbindungen der Formel Ib wird vorzugsweise unter Druck, besonders einem Druck zwischen 5 und 15 bar vorzugsweise 10 bar, vorgenommen.

Die Katalysatoren sowie die Verbindungen der Formeln II und III sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Bezüglich der Herstellung von Verbindungen der Formeln II und III vgl. z.B. "Organikum", 387-388, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

Als definitionsgemässe Palladiumverbindungen können - neben Palladium-Metall.- z.B. Verbindungen der Formel IV



eingesetzt werden, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4, x 2^+ bis 2^- , $y = -(x)$, M bei x ungleich 0, ein Gegenion und die L

- 9 -

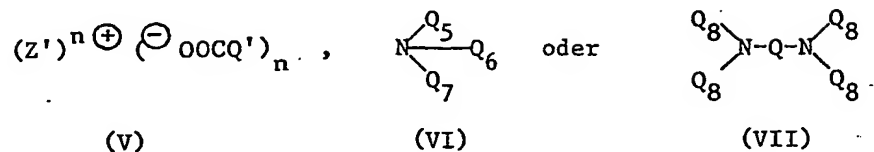
gleiche oder verschiedene phosphorfreie Liganden darstellen, wie z.B. Cl, Br, J, -CN, -NO₃, C₁₋₁₂-Alkyl-COO, CH₃COCHCOCH₃, NH₃, 2,2'-Bipyridyl, o-Phenanthrolin, OS(CH₃)₂ oder -NC-Phenyl. Geeignete Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise PdCl₂, PdBr₂, Pd(CN)₂, Pd(NO₃)₂, Pd(O₂C-C₁₋₁₂-Alkyl)₂, besonders Pd(OOCCH₃)₂, Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂, [Pd(NH₃)₄]Cl₂, [PdCl₄]Na₂, Pd(OOCCH₃)₂(2,2'-Bipyridyl), Pd(OOCCH₃)₂-(o-Phenanthrolin), PdCl₂[OS(CH₃)₂]₂ und PdCl₂(NC-Phenyl)₂.

Ausser den oben genannten Verbindungen können auch Palladiumverbindungen anderer Oxidationsstufen eingesetzt werden, z.B. Bis-(Dibenzylidenaceton)Palladium(0) und Bis-(Isonitril)Palladium(0)-Verbindungen. Als Beispiele solcher Isonitrile seien genannt: Bis-(Cyclohexylisonitril)Palladium(0), Bis-(Isopropylisonitril)Palladium(0), Bis-(tert.-Butylisonitril)Palladium(0), Bis-(p-Tolylisonitril)Palladium(0), Bis-(Phenylisonitril)Palladium(0) und Bis-(p-Methoxyphenyl-isonitril)Palladium(0). Davon sind Bis-(Dibenzylidenaceton)Palladium(0), Bis-(Cyclohexylisonitril)Palladium(0) und Bis-(Isopropylisonitril)Palladium(0) bevorzugt.

Als Katalysatoren verwendet man bevorzugt PdCl₂, PdBr₂, Pd(OOCCH₃)₂, Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂, Pd(OOCCH₃)₂(2,2'-Bipyridyl), PdCl₂(NC-Phenyl)₂, Bis-(Dibenzylidenaceton)Palladium(0) und Bis-(Cyclohexylisonitril)Palladium(0). Ganz besonders bevorzugt sind PdCl₂, Palladiumacetat und Bis-(Dibenzylidenaceton)Palladium(0). Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,0001 bis 20 Mol.%, bevorzugt 0,001 bis 3 Mol.%, bezogen auf die Verbindung der Formel II bzw. III, eingesetzt.

Als Basen können im erfindungsgemässen Verfahren sowohl anorganische als auch organische Verbindungen, die im Reaktionsmedium ausreichend löslich sind, verwendet werden. Geeignete Basen sind bei-

spielsweise Verbindungen der Formeln V bis VII



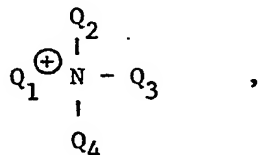
sowie cyclische tertiäre Amine, z.B. N-Methyl- oder N-Aethylpiperidin, 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin, 4-Oxo-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), N-Alkylmorpholine und N-Alkylpyrrolidine, wie N-Methyl- und N-Aethylmorpholine, N-Methyl- und N-Aethylpyrrolidin, oder N,N'-Dialkylpiperazine, wie N,N'-Dimethylpiperazin.

In den obigen Formeln bedeuten:

n die Zahl 1 oder 2,

Q' Phenyl oder C₁₋₁₇-Alkyl,

Z' ein Alkalimetallkation, ein Erdalkalimetallkation oder



Q geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2-6 C-Atomen,

Q₁ Wasserstoff, C₁₋₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl,

Q₂, Q₃ und Q₄ gleiches oder verschiedenes C₁₋₁₂-Alkyl,

Q₅ C₁₋₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl, das auch substituiert sein kann, beispielsweise durch ein Halogenatom, wie Chlor oder Brom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit je 1-4 und besonders 1 oder 2 C-Atomen,

Q₆ und Q₇ gleiches oder verschiedenes C₁₋₁₂-Alkyl und

Q₈ Methyl oder Aethyl.

Z' in der Bedeutung eines Alkalimetallkations ist besonders das Natrium- und vor allem das Lithiumkation. Alkylgruppen Q' und Q₁ bis Q₇ können geradkettig oder verzweigt sein. Stellen Q₅ bis Q₇ Alkylgruppen dar, so weisen diese mit Vorteil zusammen mindestens 9 C-Atome auf, während Alkylgruppen Q₁ bis Q₄ bevorzugt je 1-4 C-Atome aufweisen. Beispiele von Verbindungen der Formeln V bis VII sind: das Lithiumacetat, -butyrat und -stearat, das Barium- und Calciumacetat, das Kalium-, Calcium- und Natriumstearat, das Lithium- und Natriumbenzoat, sowie die entsprechenden Trimethyl-, Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetra-n-butylammoniumsalze; Tri-äthylamin, Tri-n-butylamin, Tri-(2-äthylhexylamin), Tri-n-octylamin und Tri-n-dodecylamin; N-Benzylalkylamine, wie N-Benzyldimethylamin, N-Benzyl-diäthylamin, N-(4-Chlorbenzyl)-dimethylamin und N-(3-Methyl- oder 3-Methoxybenzyl)-dimethylamin; N,N,N',N'-Tetramethyl- und N,N,N',N'-Tetraäthyl-äthylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminohexan.

Bevorzugt verwendet man als Basen tertiäre Amine der vorerwähnten Art, vor allem N-Aethylmorpholin oder Verbindungen der Formel VI, worin Q₅ 4-Chlorbenzyl, 4-Methylbenzyl oder 4-Methoxybenzyl und insbesondere Benzyl und Q₆ und Q₇ je Alkyl mit 1-4 C-Atomen, vor allem 1 oder 2 C-Atomen, darstellen, oder worin Q₅, Q₆ und Q₇ je Alkyl mit 3-12 C-Atomen darstellen. Besonders bevorzugt sind N-Benzyl-dimethylamin, N-Aethylmorpholin und Tri-n-butylamin.

Die Reaktionstemperaturen für die erfindungsgemäße Umsetzung liegen zwecksmässig zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 150°C. Sind die Verbindungen der Formeln II oder III flüssig, so kann die Umsetzung ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in einem gegenüber den Reaktionspartnern inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind je nach Reaktionskomponenten z.B. gegebenenfalls chlorierte aliphatische, cycloalipha-

tische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, n-Heptan, n-Octan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylöle und Chlorbenzol; aromatische, aliphatische und cyclische Aether, wie Anisol, Diäthyläther, Di-isopropyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; Nitrile, besonders Benzonitril und Alkylnitrile mit 2 bis 5 C-Atomen, wie Propionitril und Butyronitril; 3-Methoxypropionitril und 3-Aethoxypropionitril; Dialkylsulfoxide, wie Dimethyl- und Diäthylsulfoxid; N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 C-Atomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid; Alkohole mit bis zu 8 C-Atomen, wie Aethanol, n-Propanol und tert.-Butanol; aliphatische und cycloaliphatische Ketone, wie Aceton, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon; Ester, wie Ester der Kohlensäure, z.B. Diäthylcarbonat; Nitromethan; Alkyl- oder Alkoxyalkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2-8 C-Atomen, wie Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -n-butyl- und -isobutylester, Buttersäureäthyl- und -n-butylester sowie 1-Acetoxy-2-äthoxyäthan und 1-Acetoxy-2-methoxyäthan. Bevorzugte Lösungsmittel sind Ketone, Ester, aromatische und cyclische Aether und aromatische Kohlenwasserstoffe der oben erwähnten Art. Für die Umsetzung in Gegenwart anorganischer Basen eignen sich vor allem polare Lösungsmittel, wie Ketone und Ester. Ganz besonders bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart eines aromatischen Aethers oder Kohlenwasserstoffs, vor allem Anisol, Xylolen oder Toluol, vorgenommen.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen und deren Anwendungen sind zum grossen Teil bekannt. Sie können beispielsweise direkt als optische Aufheller oder aber als Zwischenprodukte für optische Aufheller oder Scintillatoren eingesetzt werden. Derartige optische Aufheller bzw. Scintillatoren sind z.B. in der U.S. Patentschrift 4.108.887 und der britischen Patentschrift 2.015.021 beschrieben. Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen können ferner in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls unter Einführung von geeigneten

funktionellen Gruppen, wie Aminogruppen, und/oder durch Sulfonierung der aromatischen Reste Z, Z₁ und Z₂ in Farbstoffe oder optische Aufheller übergeführt werden [vgl. z.B. Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage Bd. 19, S. 1 bis 16]. Stilbene und Stilben-derivate finden auch Anwendung als Klebstoffadditive, Insektizide oder Lichtstabilisatoren; vgl. z.B. Chemical Abstracts 78, 39352; 84, 137386 und 85, 22416. Styrole und Styrol-derivate eignen sich auch zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren.

In den folgenden Beispielen wurden die Umsetzungen, sofern nichts anderes angegeben ist, bei Normaldruck (ca. 1 bar) durchgeführt.

Beispiel 1: Zu 100 ml Toluol werden 5,76 ml (50 mMol) Benzoylchlorid, 7,53 ml (50 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,1122 g (0,5 mMol) Palladiumacetat gegeben. Äthylen wird durch das Reaktionsgemisch geleitet. Anschliessend wird 8 Stunden bei 100°C gerührt. Gemäss gaschromatographischer Analyse enthält das Reaktionsgemisch 37% trans-Stilben und 18% Styrol.

Beispiele 2-4: Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung anderer Lösungsmittel:

<u>Bsp.</u>	<u>Lösungsmittel</u>	<u>% trans-Stilben</u>	<u>% Styrol</u>
2	1,4-Dioxan	15	4
3	Cyclohexanon	13	0
4	Chlorbenzol	24	nicht bestimmt.

Beispiele 5-13: Beispiel 1 wird wiederholt, unter Abänderung einiger Verfahrensparameter wie unten angegeben:

<u>Bsp.</u>		<u>% trans-Stilben</u>	<u>% Styrol</u>
5	Rühren bei 80°C	14	24
6	100 ml p-Xylol, bei 120°C gerührt	60	30
7	wie Bsp. 6 und mit 5,75 g (50 mMol) N-Aethylmorpholin	54	32
8	wie Bsp. 6 und mit 9,27 g (50 mMol) Tri-n-butylamin	35	28
9	wie Bsp. 6 mit 0,190 g (0,5 mMol) Diacetatobipyridyl-palladium(II)	51	24
10	wie Bsp. 6, bei einem Druck von 0,15 bar, Reaktionszeit 2 Stunden	55	34
11	wie Bsp. 6, bei einem Druck von 1,28 bar, Reaktionszeit 2 Stunden	42	38
12	wie Bsp. 6 mit 0,0112 g (0,05 mMol) Palladiumacetat	26	nicht bestimmt
13	wie Bsp. 6, Rühren bei 130°C	60	nicht bestimmt

Beispiel 14: Zu 400 ml p-Xylol werden 34,1g (0,2 Mol) 4-Chlorbenzoylchlorid, 27,04 g (0,2 Mol) N-Benzyl dimethylamin und 0,448 g (2 mMol) Palladiumacetat zugegeben. Äthylen wird durch das Reaktionsgemisch geleitet und das Gemisch wird 6 Stunden bei 120°C gerührt. Dann wird das Gemisch filtriert, und das Filtrat wird eingedampft. Der Rückstand wird am Filter mit 200 ml Methanol gewaschen, um das entstandene Aminsatz zu entfernen. Anschliessend wird aus 400 ml Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 13,7 g (56% d.Th.) 4,4'-Dichlorstilben (trans) in Form weisser Kristalle; Fp. 176,2°C.

Beispiel 15: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 30,92 g (0,2 Mol) p-Toluylchlorid. Das Gemisch wird 8 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 14 beschrieben und dem Umkristallisieren erhält man 9,3 g (45% d.Th.) 4,4'-Dimethylstilben (trans) in Form weisser glänzender Kristalle; Fp. 184,5°C.

Beispiel 16: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 46,13 g (0,2 Mol) 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid. Das Gemisch wird 4,5 Stunden bei 120°C gerührt. Nach der Aufarbeitung wie in Beispiel 14 beschrieben und zweimaligem Umkristallisieren (einmal aus 200 ml Cyclohexan und 500 ml Toluol und einmal aus 900 ml Aceton) erhält man 10,7 g (30% d.Th) 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxystilben (trans) in Form gelber Kristalle; Fp. 220,4°C.

Beispiel 17: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 33,7 g (0,2 Mol) 3,4-Dimethylbenzoylchlorid. Das Gemisch wird 6,5 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 14 beschrieben und dem Umkristallisieren aus 250 ml n-Hexan erhält man 10,2 g (43% d.Th.) 3,3',4,4'-Tetramethylstilben (trans) als hellgelbe Kristalle; Fp. 137,6°C.

Beispiel 18: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 34,1 g (0,2 Mol) 3-Methoxybenzoylchlorid. Das Gemisch wird 7 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 14 beschrieben und dem Umkristallisieren aus 200 ml n-Hexan erhält man 10,0 g (42% d.Th.) 3,3'-Dimethoxystilben (trans) in Form hellgelber Kristalle; Fp. 98,4°C.

Beispiel 19: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 41,89 g (0,2 Mol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid. Das Gemisch wird 6 1/4 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 14 beschrieben und dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 300 ml Cyclohexan und 250 ml Tetrachlorkohlenstoff erhält man 10,1 g (32% d.Th.) 3,3',4,4'-Tetrachlorstilben (trans) in Form hellbrauner Kristalle; Fp. 187,7°C.

Beispiel 20: Beispiel 14 wird wiederholt unter Verwendung von 37,11 g (0,2 Mol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 23,04 g (0,2 Mol) N-Aethylmorpholin. Das Gemisch wird 6 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten gemäss Beispiel 14 und zweimaligem Umkristallisieren aus je 50 ml N,N-Dimethylformamid erhält man 8,65 g (32% d.Th.) 4,4'-Dinitrostilben (trans) in Form gelber Nadeln; Fp. > 300°C.

Beispiel 21: Beispiel 20 wird wiederholt unter Verwendung von 39,9 g (0,2 Mol) 2-Methyl-3-nitrobenzoylchlorid anstelle von 4-Chlorbenzoylchlorid. Das Gemisch wird auf 5°C gekühlt, das Rohprodukt wird abfiltriert und mit 200 ml 2N HCl gewaschen. Anschliessend wird einmal aus 200 ml N,N-Dimethylformamid und einmal aus 100 ml N,N-Dimethylformamid umkristallisiert. Man erhält 13,1 g (44% d.Th.) 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitrostilben (trans) in Form hellgelber Kristalle; Fp. 246,0°C.

Beispiel 22: Zu 100 ml p-Xylol werden 8,43 g (50 mMol) 4-Formylbenzoylchlorid, 11,91 ml (50 mMol) Tri-n-butylamin und 0,1122 g (0,5 mMol) Palladiumacetat gegeben. Aethylen wird durch das Gemisch geleitet, und das Gemisch wird 3 Stunden bei 120°C gerührt. Dann wird das Gemisch mit 100 ml 2N HCl ausgeschüttelt und mit 5 g

Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen wird der braune Rückstand auf Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Dichlormethan). Es werden zwei Produkte erhalten. Das erste wird nach dem Abdampfen des Dichlormethans in einem Kugelrohr bei 55°C/0,002 bar destilliert. Man erhält 0,32 g (5% d.Th.) 4-Formylstyrol. Das zweite Reaktionsprodukt wird nach dem Entfernen des Dichlormethans aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 0,57 g (10% d.Th.) 4,4'-Diformylstilben in Form gelber Blättchen; Fp. 168,9°C.

Gemäss Beispielen 14-21 wurden stets kleinere Anteile der entsprechenden Styrole gebildet, die aber nicht isoliert wurden.

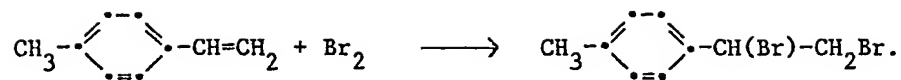
Beispiel 23: Zu 25 ml Toluol werden in einer Druckapparatur aus Glas 1,44 ml (12,5 mMol) Benzoylchlorid, 1,88 ml (12,5 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,0281 g (0,125 mMol) Palladiumacetat gegeben. Die Apparatur wird mit Aethylen gespült, um die Luft zu entfernen. Dann wird bei 10 bar Aethylen aufgepresst und 4 Stunden bei 120°C gerührt. Es werden 55% Styrol und 9% trans-Stilben gebildet.

Beispiele 24-38: Analog der in Beispiel 23 beschriebenen Arbeitsweise werden unter Abänderung einiger Verfahrensparameter wie unten angegeben die folgenden Anteile an Styrol bzw. trans-Stilben erhalten:

<u>Bsp.</u>		<u>% Styrol</u>	<u>% trans-Stilben</u>
24	bei 100°C gerührt	58	7
25	bei 140°C gerührt	65	8
26	bei 80°C gerührt	27	2
27	1,44 g (12,5 mMol) N-Aethylmorpholin anstelle von N-Benzyl-dimethylamin	2	0

<u>Bsp.</u>		<u>% Styrol</u>	<u>% trans-Stilben</u>
28	2,32 g (12,5 mMol) Tri-n-butyl-amin anstelle von N-Benzyl-dimethylamin	27	2
29	Aethylendruck 15 bar	37	0
30	Aethylendruck 5 bar	35	4
31	25 ml Dioxan anstelle von Toluol	41	2
32	25 ml Propionitril anstelle von Toluol	32	2
33	25 ml Essigsäureäthylester anstelle von Toluol	42	2
34	0,0028 g (0,0125 mMol) Palladiumacetat	8	0
35	2 Stunden gerührt	40	nicht bestimmt
36	6 Stunden gerührt	57	2
37	0,0380 g (0,125 mMol) Bis-(acetyl-acetonato)Palladium(0)	48	2
38	0,0480 g (0,125 mMol) Dichlor-bis-(benzonitril)Palladium(II)	48	nicht-bestimmt.

Beispiel 39: Zu 100 ml Toluol werden 7,73 g (50 mMol) p-Toluychlorid, 6,76 g (50 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,112 g (0,5 mMol) Palladiumacetat gegeben. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 140°C und einem Aethylendruck von 10 bar gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat wird mit 100 ml 2N HCl, 100 ml 2N NaOH und dann mit 30 ml konz. wässrigem Ammoniak und 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocken mit Magnesiumsulfat wird das Gemisch eingedampft und auf Kieselgel chromatographiert. Nach dem Eindampfen erhält man 2,1 g (36% d.Th.) 4-Methylstyrol als farblose Flüssigkeit. Zur Identifizierung wird Brom an die Doppelbindung addiert:



Man erhält das Bromderivat in Form weisser Kristalle; Fp. 44,7°C.

Beispiel 40: Beispiel 39 wird wiederholt unter Verwendung von 8,75 g (50 mMol) 4-Chlorbenzoylchlorid anstelle von p-Toluyylchlorid. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 39 beschrieben erhält man 3,8 g (55 % d.Th.) 4-Chlorstyrol als farblose Flüssigkeit, deren entsprechendes Bromderivat in Form von weissen Kristallen vom Fp. 46,0°C ausfällt.

Beispiel 41: Beispiel 39 wird wiederholt unter Verwendung von 8,53 g (50 mMol) 3-Methoxybenzoylchlorid. Nach dem Aufarbeiten gemäss Beispiel 39 erhält man 3,2 g (48 % d.Th.) 3-Methoxystyrol als farblose Flüssigkeit, deren entsprechendes Bromderivat in Form von weissen Kristallen vom Fp. 63,3°C ausfällt.

Beispiel 42: Beispiel 39 wird wiederholt unter Verwendung von 11,53 g (50 mMol) 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid. Nach dem Aufarbeiten gemäss Beispiel 39 erhält man 4,1 g (36 % d.Th.) 3,4,5-Trimethoxystyrol als gelbe Flüssigkeit. Das 3,4,5-Trimethoxystyrol wird in das entsprechende Bromderivat übergeführt (hellgelbe Nadeln vom F. 104,1°C).

Beispiel 43: Beispiel 39 wird wiederholt unter Verwendung von 10,47g (50 mMol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid. Nach dem Aufarbeiten gemäss Beispiel 39 erhält man 1,6 g (18 % d.Th.) 3,4-Dichlorstyrol als gelbe Flüssigkeit. Durch Ueberführen in das entsprechende Bromderivat erhält man weisse Kristalle vom Fp. 49,3°C.

Beispiel 44: Analog der in Beispiel 39 beschriebenen Arbeitsweise werden unter Verwendung von 8,41 g (50 mMol) 3,4-Dimethylbenzoylchlorid 3,5 g (53 % d.Th.) 3,4-Dimethylstyrol als farblose Flüssigkeit erhalten. Durch Ueberführen in das Bromderivat erhält man hellgelbe Kristalle mit einem Fp. unter 40°C.

Beispiel 45: Analog der in Beispiel 39 beschriebenen Arbeitsweise werden unter Verwendung von 9,98 g (50 mMol) 2-Methyl-3-nitrobenzoylchlorid und 5,76 g (50 mMol) N-Aethylmorpholin 4,15 g (51 % d.Th.) 2-Methyl-3-nitrostyrol als hellbraune Flüssigkeit erhalten. Durch Ueberführen in das Bromderivat erhält man weisse Kristalle vom Fp. 56,7°C.

Beispiel 46: Beispiel 45 wird wiederholt unter Verwendung von 9,29 g (50 mMol) 4-Nitrobenzoylchlorid. Nach dem Aufarbeiten erhält man 2,2 g (30 % d.Th.) 4-Nitrostyrol als gelbe Flüssigkeit. Das Ueberführen in das Bromderivat ergibt weisse Kristalle vom Fp. 74,8°C.

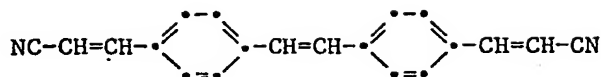
Beispiel 47: Beispiel 45 wird wiederholt unter Verwendung von 8,44 g (50 mMol) 4-Formylbenzoylchlorid. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0,7 g (11 % d.Th.) 4-Formylstyrol als tiefgelbe Flüssigkeit. Das Ueberführen in das Bromderivat ergibt weisse Kristalle vom Fp. 65,9°C.

Beispiel 48: Zu 25 ml Toluol werden unter Argon 2,39 g (12,5 mMol) Zimtsäurenitril-4-carbonsäurechlorid, 1,69 g (12,5 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,0280 g (0,125 mMol) Palladiumacetat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 4 Stunden bei 140°C unter einem Aethyldruck von 10 bar gerührt. Dann wird das Gemisch bei Raumtemperatur mit 100 ml 2N HCl und 100 ml 2N NaOH ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschliessend wird die Lösung eingedampft und auf Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel

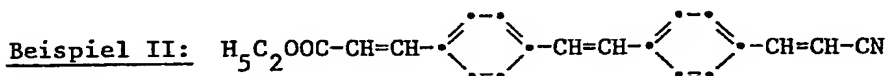
chromatographiert. Das so erhaltene gelbe Öl wird in kochendem n-Pentan gelöst. Bei -20°C werden 0,84 g (44% d.Th.) 4-Vinylzimtsäurenitril in Form weisser Kristalle gebildet; Fp. $45,8^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 49: Zu 25 ml Toluol werden unter Argon 1,743 g (6,25 mMol) Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid, 1,88 ml (12,5 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,0280 g (0,125 mMol) Palladiumacetat gegeben. Das Gemisch wird 1,5 Stunden bei 115°C unter einem Äthylen-
druck von 10 bar gerührt. Dann wird das Gemisch bei Raumtemperatur filtriert und mit 40 ml 2N HCl und 40 ml 2N NaOH ausgeschüttelt. Schliesslich wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und einmal aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 0,17 g (12% d.Th.) 4,4'-Divinyl-biphenyl als weisse Kristalle; Fp. $> 300^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

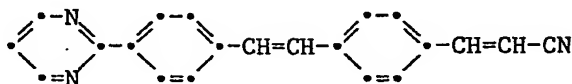
Beispiel 50: Zu 40 ml p-Xylol werden unter Argon 3,83 g (20 mMol) Zimtsäurenitril-4-carbonsäurechlorid, 2,70 g (20 mMol) N-Benzyl-dimethylamin und 0,0448 g (0,2 mMol) Palladiumacetat gegeben. Äthylen wird durch das Gemisch geleitet, und das Gemisch wird 23 Stunden bei 130°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch bei 130°C mit 40 ml p-Xylol verdünnt und filtriert. Zum Filtrat werden 10 ml n-Hexan zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 0,39 g (15 % d.Th.) 4,4'-Bis-(2-cyanovinyl)stilben vom Fp. 220°C .

Anwendungsbeispiele:Beispiel I:

Zu einer Lösung von 9,85 mg (0,044 mMol) Palladiumacetat in 19,7 ml p-Xylol werden unter Argon 0,68 g (4,44 mMol) 4-Vinylzimtsäurenitril, 0,85 g (4,44 mMol) Zimtsäurenitril-4-carbonsäurechlorid und 0,60 g (4,44 mMol) N-Benzyl dimethylamin gegeben. Das Gemisch wird während 4 Std. bei 130°C gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert. Der Niederschlag wird mit Methanol nachgewaschen. Dann wird er in 20 ml heissem N,N-Dimethylformamid gelöst, mit 10 ml Wasser versetzt und auf 0°C gekühlt. Man erhält 0,62 g (50% d.Th.) des obigen optischen Aufhellers; Fp. 220°C.

Beispiel II:

Zu 12,25 mg (0,0549 mMol) Palladiumacetat in 24,5 ml p-Xylol werden unter Argon 0,84 g (5,49 mMol) 4-Vinylzimtsäurenitril, 1,309 g (5,49 mMol) Zimtsäureäthylester-4-carbonsäurechlorid und 0,742 g (5,49 mMol) N-Benzyl dimethylamin gegeben. Das Gemisch wird während 5,5 Std. bei 130°C gerührt. Dann wird das Gemisch mit 100 ml Toluol verdünnt und mit 100 ml 2N HCl und 100 ml 2N NaOH ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird die Lösung eingedampft, und das Rohprodukt wird einmal aus 100 ml Tetrachlorkohlenstoff und einmal aus 50 ml Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0,47 g (26% d.Th.) des obigen optischen Aufhellers in Form hellgelber Kristalle; Fp. 155,1°C.

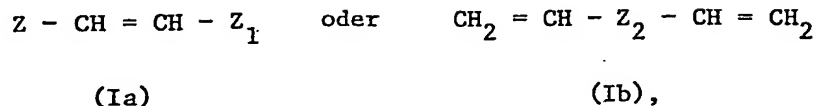
Beispiel III:

Zu 20 ml p-Xylol werden unter Argon 0,0449 g (0,2 mMol) Palladiumacetat, 0,1048 g (0,4 mMol) Triphenylphosphin, 4,7 g (20 mMol) 2-(4-Bromphenyl)-

pyrimidin [hergestellt durch Umsetzung von 4-Brombenzamidin mit Malondialdehyd in basischem Milieu], 3,1 g (20 mMol) 4-Vinylzimtsäurenitril und 4,47 g (20 mMol) Tri-n-butylamin gegeben, und das Gemisch wird während 6 Std. bei 130° gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird bei Raumtemperatur abfiltriert und zweimal aus Toluol/Tetrachlorkohlensstoff umkristallisiert. Man erhält 1,9 g (31% d.Th.) des obigen optischen Aufhellers in Form gelber Kristalle; Fp. 290-291°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia oder Ib



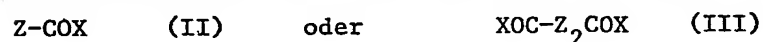
worin

Z unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellt,

Z₁ Wasserstoff ist oder dieselbe Bedeutung wie Z hat und

Z₂ unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder p-Biphenyl oder einen unsubstituierten oder substituierten Stilbenrest bedeutet,

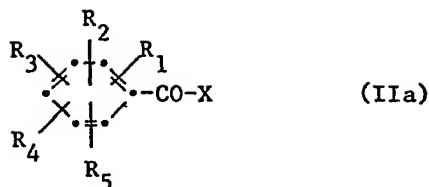
dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Druck von 0,1 bis 20 bar Äthylen in Gegenwart einer Base und unter Zusatz von Palladium-Metall oder von Palladiumverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen phosphorfreie labile Palladium(0)-Verbindungen bilden, als Katalysator, mit einer Verbindung der Formel II oder III



umsetzt, wobei Z und Z₂ die unter Formel Ia bzw. Ib angegebenen Bedeutungen haben und X Chlor, Brom oder Jod darstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II oder III verwendet, worin X Chlor darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurehalogenid Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid, Stilben-4,4'-dicarbonsäuredichlorid oder eine Verbindung der Formel IIa



verwendet, worin X Chlor, R_1 Wasserstoff, Formyl, Methyl, Methoxy, Cl, Br oder Nitro, R_2 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Cl oder Br, R_3 Wasserstoff oder Methoxy und R_4 und R_5 Wasserstoff bedeuten, oder worin X Chlor darstellt, R_1 $-\text{CH}=\text{CHCN}$, $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ oder $-\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ ist und R_2 bis R_5 Wasserstoff darstellen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator PdCl_2 , PdBr_2 , $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ (2,2'-Bipyridyl), $\text{PdCl}_2(\text{NC-Phenyl})_2$, Bis-(Dibenzyliden-aceton)Palladium(0) oder Bis-(Cyclohexylisonitril)-Palladium(0) verwendet.

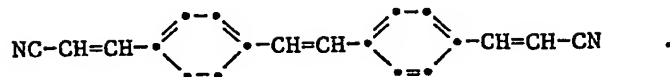
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator PdCl_2 , Palladiumacetat oder Bis-(Benzylidenaceton) Palladium(0) verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit den Säurehalogeniden der Formel II bei einem Druck zwischen 0,1 und 1 bar durchführt.

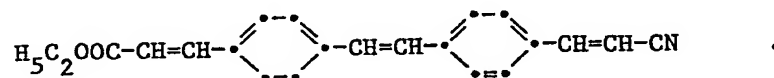
7. Verfahren nach Anspruch 6, zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, worin Z_1 unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 1 bar durchgeführt wird.

- 26 -

8. Verfahren nach Anspruch 7, zur Herstellung der Verbindung der Formel



9. Verfahren nach Anspruch 7, zur Herstellung der Verbindung der Formel



10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit den Säurehalogeniden der Formel II oder III bei einem Druck zwischen 5 und 15 bar durchführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ia, worin Z_1 Wasserstoff bedeutet oder der Formel Ib, worin Z_2 unsubstituiertes oder substituiertes Phenylen, Naphthylen oder p-Biphenylen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 10 bar durchgeführt wird.

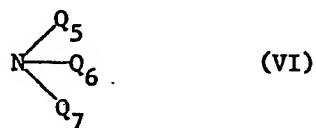
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 3 Mol.%, bezogen auf die Verbindung der Formel II bzw. III, verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 0 und 200°C und in Gegenwart eines gegenüber den Reaktionspartnern inerten organischen Lösungsmittels vornimmt.

- 27 -

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Anisol, Xylole oder Toluol verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base eine Verbindung der Formel VI



verwendet, worin Q_5 4-Chlorbenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-Methoxybenzyl oder Benzyl und Q_6 und Q_7 je Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen bedeuten, oder worin Q_5 , Q_6 und Q_7 je Alkyl mit 3 - 12 C-Atomen bedeuten.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base N-Benzyl dimethylamin, N-Aethylmorpholin oder Tri-n-butylamin verwendet.

17. Die Verbindung der Formel





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062005

Nummer der Anmeldung

EP 82810134.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - B - 1 914 601</u> (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) * Patentanspruch 1; Spalte 2, Zeilen 21-37 *	1,4, 5,13	C 07 C 121/70 C 07 C 120/00 C 07 C 15/52 C 07 C 15/46
A	<u>DE - B2 - 1 691 722</u> (ASHAHI KASEI KOGYO K.K.) * Patentansprüche 1,7; Tabelle I *	1,4, 5,13	
A	<u>DE - A1 - 2 602 750</u> (SANDOZ-PATENT-GMBH) * Patentanspruch 2; Beispiel 6 (Formel); Beispiel 8 (Formel) *	1,8,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 C 121/00 C 07 C 120/00 C 07 C 15/00
A	<u>CH - A5 - 586 644</u> (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) * Patentanspruch; Unteranspruch 1 *	1,4, 5,13	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	25-05-1982	HEIN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)